

О.П.Карасевська^{1,2}, І.Ю.Троснікова¹, Т.О.Соловйова¹, С.В. Завадюк^{1,3}, П.І.Лобода¹

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"¹

Інститут металофізики імені Г.В.Курдюмова НАНУ²

Казенне науково-виробниче об'єднання «Форт» МВС України³

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНИЙ СТАН МАТЕРІАЛІВ, ОТРИМАНИХ ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ ІНЖЕКЦІЙНОГО ЛИТТЯ ПОРОШКУ

У роботі встановлено, що матеріали Catamold8740 та PolyPOM8740 після спікання мають перлітно-феритну структуру з наявними структурними неоднорідностями та дрібнокристалічними сторонніми включеннями. Методами рентгеноструктурного аналізу встановлено вплив термічної обробки на напружено-деформований стан низьколегованих сталей Catamold8740 та PolyPOM8740 та показано, що макронапруження у матеріалах зменшуються на порядок. Максимальні макронапруження в порошкових сумішах при спіканні досягають $\sigma_{\text{макро}} \sim 1.4$ ГПа. Після термообробки залишкові макронапруження істотно зменшуються і становлять $\sigma_{\text{макро}} \sim 150-200$ МПа в обох матеріалах. Мікронапруження в матеріалі Catamold8740 після термообробки залишаються на рівні $\sim 700-840$ МПа, а в PolyPOM8740 мікронапруження падають практично до нуля (<60 МПа).

Ключові слова: інжекційне лиття порошку, перлітно-феритна структура, спікання, напруження

О.П.Карасевская, И.Ю.Тросникова, Т.О.Соловйова, С.В. Завадюк, П.И.Лобода

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ИНЖЕКЦИОННОГО ЛИТЬЯ ПОРОШКА

В работе установлено, что материалы Catamold8740 и PolyPOM8740 после спекания имеют перлитно-ферритную структуру с имеющимися структурными неоднородностями и мелкокристаллическими посторонними включениями. Методами рентгеноструктурного анализа установлено влияние термической обработки на напряженно-деформированное состояние низколегированных сталей Catamold8740 и PolyPOM8740 и показано, что макронапряжения в материалах уменьшаются на порядок. Максимальные макронапряжения в порошковых смесях при спекании достигают $\sigma_{\text{макро}} \sim 1.4$ ГПа. После термообработки остаточные макронапряжения существенно уменьшаются и составляют $\sigma_{\text{макро}} \sim 150-200$ МПа в обоих материалах. Микронапряжения в материале Catamold8740 после термообработки остаются на уровне $\sim 700-840$ МПа, а в PolyPOM8740 микронапряжения падают практически до нуля (<60 МПа).

Ключевые слова: инжекционное литья порошка, перлитно-ферритная структура, спекание, напряжение

O. Karasevskaya, I. Trosnikova, T. Solovyova, S. Zavadyuk, P. Loboda

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON STRESS-DEFORMED STATE FOR MATERIALS OBTAINED BY POWDER INJECTION MOLDING

It was found that the materials Catamold8740 and PolyPOM8740 after sintering have a pearlitic-ferritic structure with existing structural inhomogeneities and fine-crystalline foreign inclusions. The influence of heat treatment on the stress-strain state of low-alloy steels Catamold8740 and PolyPOM8740 was established by X-ray diffraction analysis methods and it was shown that macro stresses in materials decrease by an order of magnitude. The maximum macro stresses in powder mixtures during sintering reach $\sigma_{\text{макро}} \sim 1.4$ GPa. After heat treatment, the residual macro stresses are significantly reduced and amount to $\sigma_{\text{макро}} \sim 150-200$ MPa in both materials. The microstresses in the Catamold8740 material after heat treatment remain at the level of $\sim 700-840$ MPa, and in the PolyPOM8740 the microstresses drop to almost zero (<60 MPa).

Keywords: powder injection molding, pearlitic-ferrite structure, sintering, stress

Постановка проблеми. Підвищення вимог до рівня фізико-механічних властивостей матеріалів, до їх стабільності у роботі в екстремальних умовах нерідко змушує створювати конструкційні матеріали під виробу, що проектується, проводячи взаємопов'язані конструкторські та матеріалознавчі дослідження. В результаті, як альтернатива традиційним технологіям, стрімко розвиваються і удосконалюються методи порошкової металургії, здійснюється сфероїдизація частинок твердої фази "in-situ" на стадії підготовки сплаву, яка випереджає стадію лиття, а на цій основі відбувається створення і освоєння нових технологій – технологій інжекційного лиття структурованих багатофазних матеріалів [1, 2]. У зв'язку з інтенсивним розвитком сучасних технологій, спостерігається тенденція до ускладнення та мінітюаризації промислових виробів. Це призводить до потреби у розробленні технології виготовлення складних компонентів з підвищеними фізико-механічними властивостями у великій кількості. Технологія інжекційного

лиття порошків (ЛП) входить у перелік найбільш перспективних технологій, що мають великий потенціал для вдосконалення виробництва у багатьох галузях промисловості [2].

Аналіз останніх досліджень та публікацій.

У роботах [3-5] встановлено вплив хімічної та розмірної неоднорідності вихідних порошків "Catamold 8740" та кінетики спікання на формування структури та механічні властивості деталей, що працюють в умовах ударних навантажень. Показано, що зі збільшенням швидкості нагрівання пресовок порошкової суміші "Catamold 8740" від 2°C/хв до 5°C/хв зменшується неоднорідність мікроструктури, що зумовлена локально неоднорідним ущільненням та активується сплавоутворення при температурах 900°C – 1340°C. Ударна в'язкість, визначена за методом Шарпі з V-подібним надрізом зі збільшенням температури спікання та швидкості нагріву від 2°C/хв (1270°C) до 5°C/хв. (1340°C) зростає від 10,39 Дж/см² до 11,52 Дж/см² [3]. Встановлено, що збільшення часу витримки за температури спікання 1340°C від 30 до 90 хв призводить до зменшення ударної в'язкості в 1,4 рази, що пов'язано зі збільшенням розміру зерен [4].

Постановка завдань дослідження. Метою даної роботи є встановлення впливу параметрів термообробки сталей ЛП на їх фазовий склад та напружено-деформований стан фазових складових для забезпечення підвищених механічних властивостей деталей.

Викладення основного матеріалу. Технологія лиття порошків полягає у вприскуванні суміші дрібного металічного порошку і зв'язки на відповідних для цього вприскуючих пресах. Вихідна сировина являє собою суміш зв'язки із дрібним металічним порошком. Порошок отримують шляхом розпилення металу. Розмір частинок порошку 5-20 нм. Зв'язувальна речовина утворюється з полімерного матеріалу.

У якості вихідних порошків було використано готові суміші низьколегованих сталей: Catamold 8740 виробництва фірми BASF, Німеччина; та PolyPOM8740 виробництва фірми PolyMIM, Німеччина. Хімічний склад обох матеріалів наведений у таблиці 1.

Табл. 1.

Хімічний склад порошків Catamold8740 та PolyPOM8740

Порошок	Хімічний склад, %						
	C	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	Fe
Catamold8740	0.45-0.55	0.40-0.60	0.25-0.40	0.50-0.80	≤0.1	0.3-0.55	Залишок
PolyPOM8740	0.45-0.55	0.40-0.60	0.25-0.40	0.50-0.80	≤0.1	0.3-0.55	Залишок

Виготовлення зразків виконувалося на інжекційному термопластавтоматі Power 250/50 з використанням модифікованого інжекційного циліндру для роботи з сумішами ЛП діаметром 25мм. Потім зразки піддавалися видаленню пластифікатора. Для первинного видалення пластифікатора (поліацеталь) було використано пари азотної кислоти (HNO₃ >98%) при температурі 115 °C. Видалення пластифікатора вважається закінченим, якщо втрата маси складає не менше 10,5%. Після цього проводилось спікання у вакуумній печі.

В сучасних печах, які використовуються в технології ЛП, термічне видалення зв'язки (при температурі 600°C), суміщене з операцією спікання. Це дозволяє значно скоротити робочий цикл та зменшити витрати на електроенергію.

Спікання зразків проводили в середовищі азоту в печі MIM3045 (ELNIK, США) за двох різних режимів:

1. Швидкість нагрівання 5°C/хв до 1340°C з витримкою 30 хв.
2. Швидкість нагрівання 2°C/хв. до 1270°C з витримкою 30 хв.

Термообробка деталей проводиться з метою підвищення механічних параметрів деталей. Нагрів під аустенізацію до 850°C відбувався в соляній ванні (NaCl 75% ; KCl 25%). Охолодження проводили у селітрі за температури 170°C. Операція відпуску проведена з витримкою 60 хв за температури 300°C.

Механічні та фізичні властивості спечених матеріалів згідно сертифікатів виробників вказані у таблиці 2.

Окрім пористості та розміру пор на механічні властивості впливає розмір зерен. Ріст зерен металу прискорюється зі збільшенням щільності матеріалу. Пори, які наявні в структурі матеріалу, знижують площу контакту зерна та сповільнюють міграцію границь, таким чином, уповільнюючи зростання зерен. Зі зникненням пористості, збільшення площі границь призводить до укрупнення зерен.

Табл. 2.

Властивості спечених матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740

Позначення матеріалу	Щільність	Міцність на розтяг			Твердість (макро)
		Границя міцності	Границя пружності	Видовження	
	г/см ³	МПа	МПа	%	
Catamold 8740 (гартування, відпуск 300°C)	7.5	1600	1400	5	50HRC
PolyPOM8740 (гартування, відпуск 300°C)	7.6	1665	1600	5	50HRC

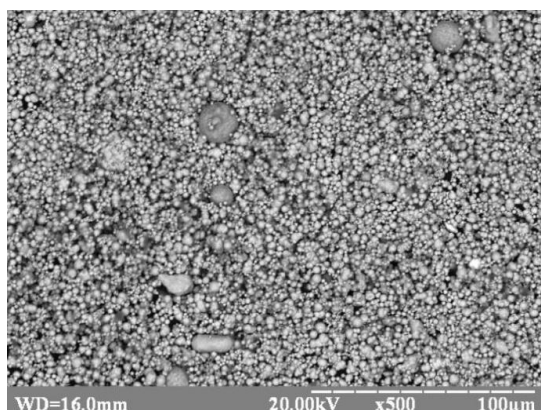
Тому, під час спікання, об'єм зерен лінійно збільшується з часом (t), тобто $G^3 \sim t$. Взаємозв'язок між розміром зерна G та відносною пористістю ϵ визначається за формулою:

$$G = \frac{\theta \cdot G_0}{\sqrt{\epsilon}},$$

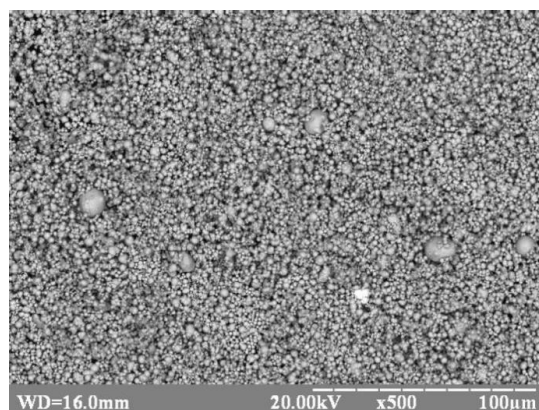
де G_0 – початковий розмір зерен;

θ – геометрична константа, близько 0,6 [6].

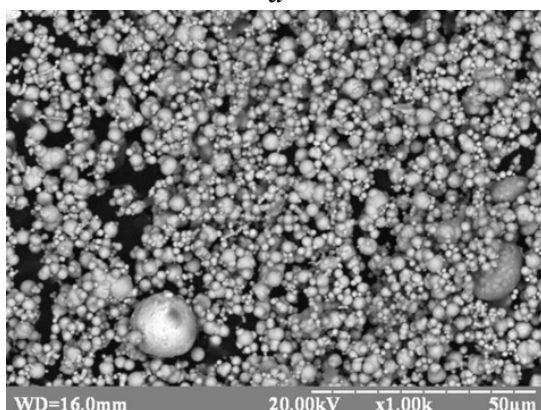
З метою визначення впливу розмірів порошків, їх форми та розподілу за розмірами на властивості спечених матеріалів ІЛП було досліджено мікрознімки частинок порошку, отримані за допомогою електронного мікроскопу (рис. 1).



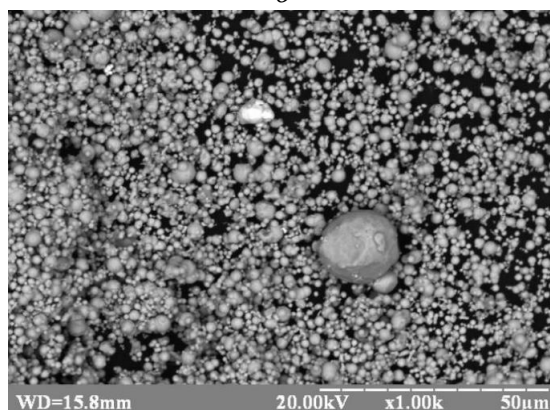
а



б



в



з

а, в – Catamold8740; б, з – PolyPOM8740

Рис.1. Мікрознімки порошків

Аналіз морфологічних характеристик порошку проводився у програмі SeoImageLab. Результати вимірювань середнього розміру частинок та їх розподіл представлені на рисунку 2.

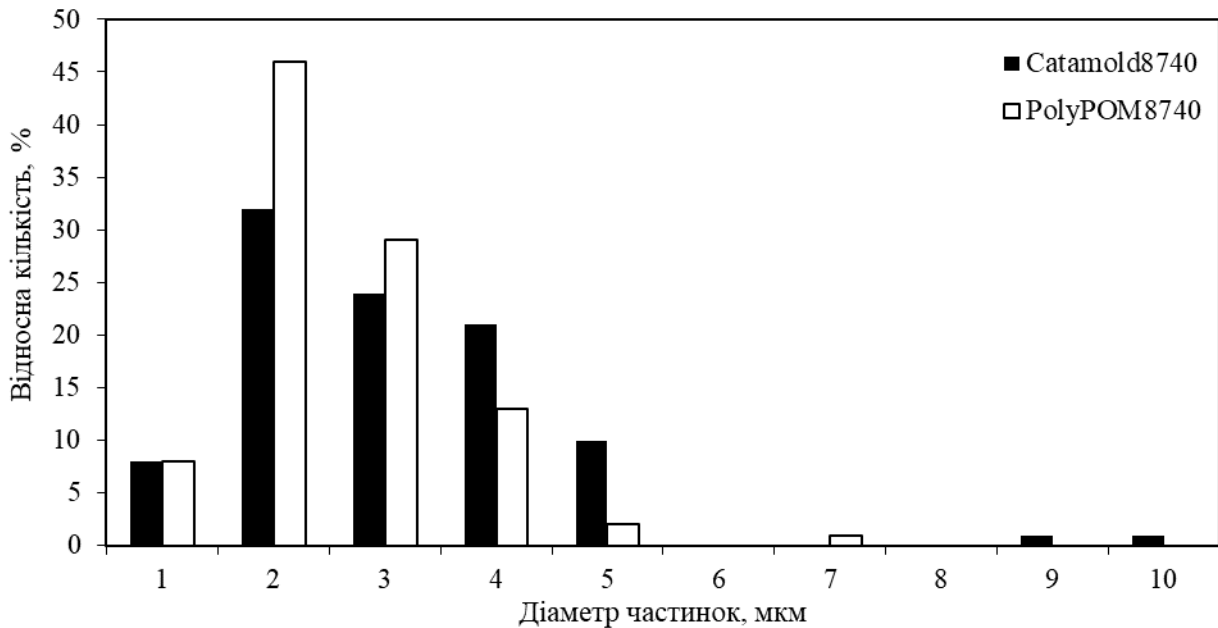
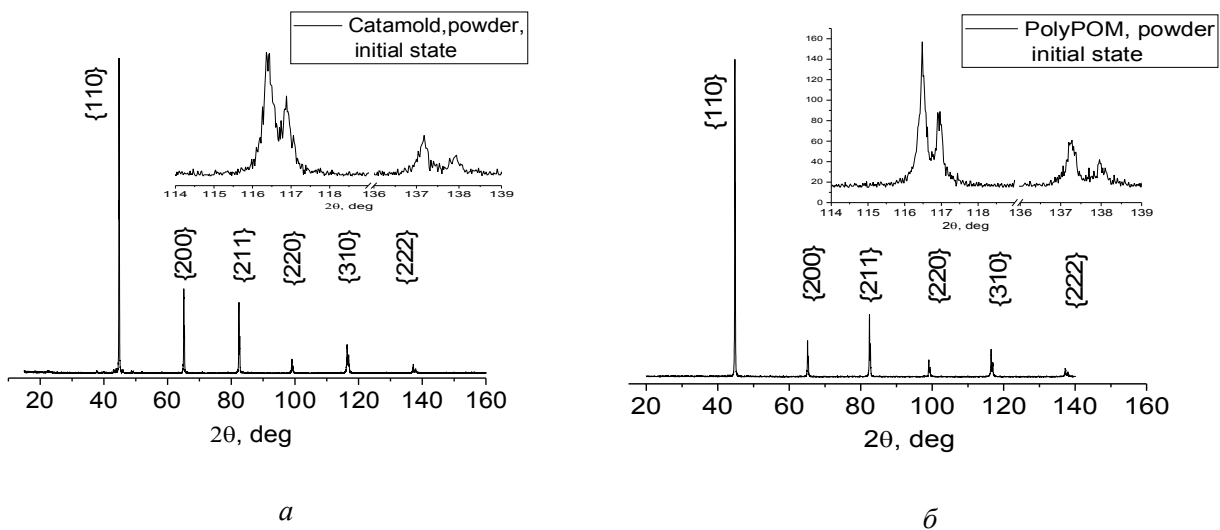


Рис. 2. Розподіл порошків за розміром для матеріалів Catamold8740 та PolyPOM 8740

Рентгеноструктурний аналіз дозволяє визначити фазовий склад матеріалу та структуру речовини, що включає просторову групу елементарної комірки фазових складових, їх розміри і форму, а також визначити групу симетрії кристалу [7].

У порошковому стані матеріали Catamold8740 і PolyPOM8740 перебувають в ОЦК фазовому стані із незначною кількістю додаткових фаз, об'єм яких, оцінений за методом Рітвельда, становить ~0.2мас.% без визначення їх фазового складу внаслідок недостатньої кількості відбитків (рис.3).



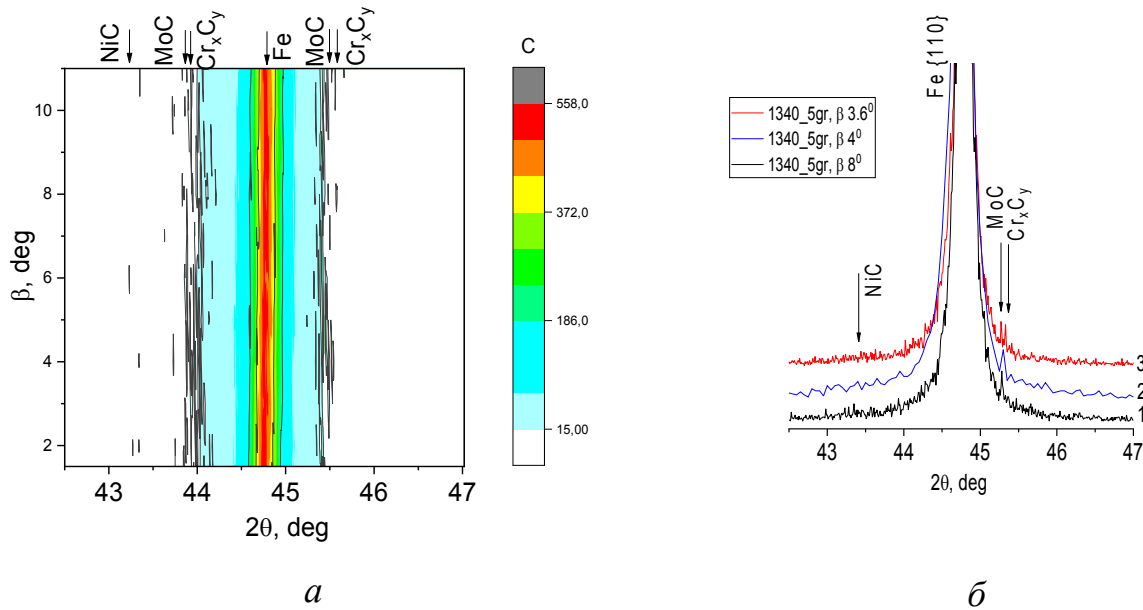
а – Catamold8740; б – PolyPOM8740

Рис. 3. “ θ - 2θ ” рентгенограми матеріалів у порошковому початковому стані

Мікροструктурні дослідження показали, що при спіканні матеріалів Catamold8740 та PolyPOM8740 спостерігається утворення структурної неоднорідності та дрібнокристалічних сторонніх включень. Для спостереження їх утворення було використано RSM (Reciprocal Space Mapping) рентгенівський метод дослідження (рис. 4).

На рисунку 4, а чітко проявляються додаткові фази, які співпадають із кутами відбиття для карбідів і, можливо, оксидів Мо, Ст. Велика кількість дрібних відбитків при значному різноманітті можливих фаз і неможливість застосування стандартних методів кількісного аналізу (методи Рітвельда, Патерсона та ін.) не дають визначити кількісний фазовий склад додаткових фаз. Але при

використанні конкретних, спеціальних положень зразків додаткові дрібні включення чітко проявляються.

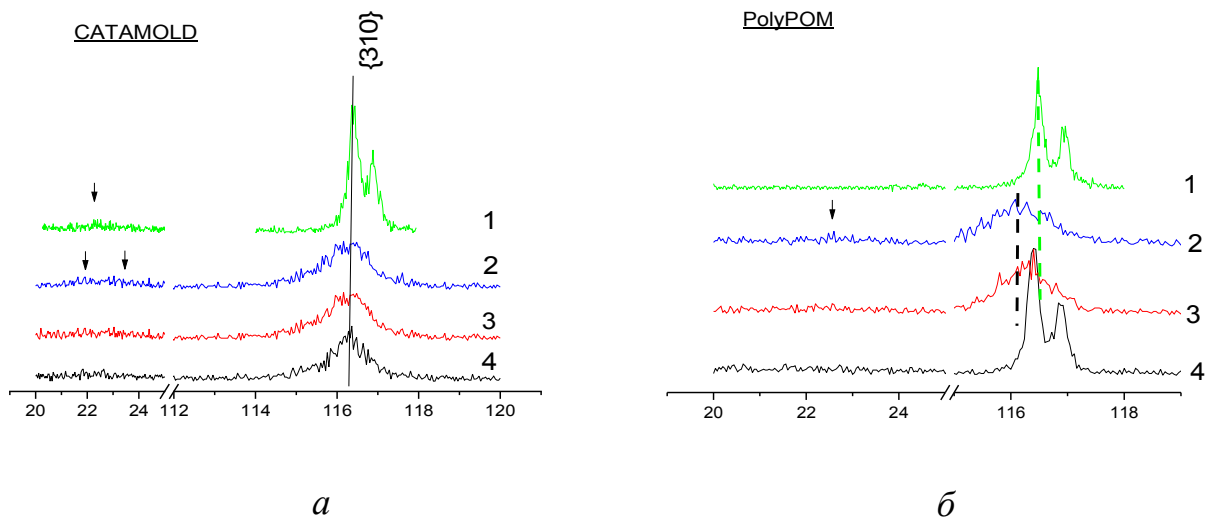


a – за методом RSM; *б* – "θ–2θ": крива 1: $\beta=3.6^\circ$, крива 2: $\beta=4^\circ$, крива 3: $\beta=8^\circ$

Рис. 4. Рентгенограми при дискретних значеннях кута β повороту зразка (Catamold8740, 1340 °C, 5°C/хв)

На рисунку 4, *б* на "θ–2θ" рентгенограмі спостерігаються рефлекси від MoC та NiC при повороті зразка на кут $\beta = 3.6^\circ$, а при куті $\beta = 8^\circ$ відбитки від MoC і NiC праворуч від положення відбитка Fe {110} (кут β – координата прибору, крок пересування зразка по осям « β » і « 2θ » становив 0.1° , витримка 2 с.).

Під час спікання порошків з матеріалів Catamold8740 і PolyPOM8740 в положенні і розподілі інтенсивності на рентгенограмах для феритної фази, які можна порівняти із вихідним станом, є помітні зміни (рис. 5).



a – Catamold8740; *б* – PolyPOM8740: 1– вихідний стан; 2– 1270 °C, 2 °C/хв.; 3 – 1340 °C, 2 °C/хв.; 4 – 1340°C, 5 °C/хв., термічна обробка

Рис. 5. "θ–2θ" рентгенограми з площі перетинів зразків після різних обробок

У вихідному стані (рис. 5, криві 1*a*, *б*) дублет $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1, \text{K}\alpha 2}$ відбитків на великих 2θ кутах чітко розділюється, після спікання за різних режимів (1340°C, 5°C/хв.; 1270°C, 2°C/хв) ширина відбитків зростає (рис. 5 криві 2, 3) і спостерігається більше PolyPOM8740 або менше Catamold8740 їх

зміщення. Матеріали Catamold8740 і PolyPOM8740 у вихідному стані і при спіканні мають подібні розподіли інтенсивності на "θ–2θ" рентгенограмах.

Втім, термічна обробка цих матеріалів призводить до суттєвої різниці на рентгенограмах: для Catamold8740 після термічної обробки ширина ліній не зменшується, тоді, як для PolyPOM8740 вона суттєво зменшується і знову розділяється дублет для відбиття на великих кутах "2θ". Положення максимумів відбитків на "θ–2θ" рентгенограмах після термічної обробки в Catamold8740 і PolyPOM8740 практично повертається в початковий стан – визначений для їх порошкового стану.

Кутове положення і ширина відбитків на "θ–2θ" рентгенограмах були використані для оцінки залишкових макро- і мікронапружень. Максимальне зміщення відбитків на "θ–2θ" рентгенограмах при спіканні порошків складає $116.458^\circ - 116.013^\circ = 0.445^\circ$ (дані для відбитка {310}).

За законом Гука напруження (σ) дорівнюють [7]:

$$\sigma = \varepsilon(-E/\mu),$$

де ε – деформація;

E – модуль пружності;

μ – коефіцієнт Пуассона.

Деформацію на макрорівні можна обчислити за формулою:

$$\varepsilon = \Delta d/d,$$

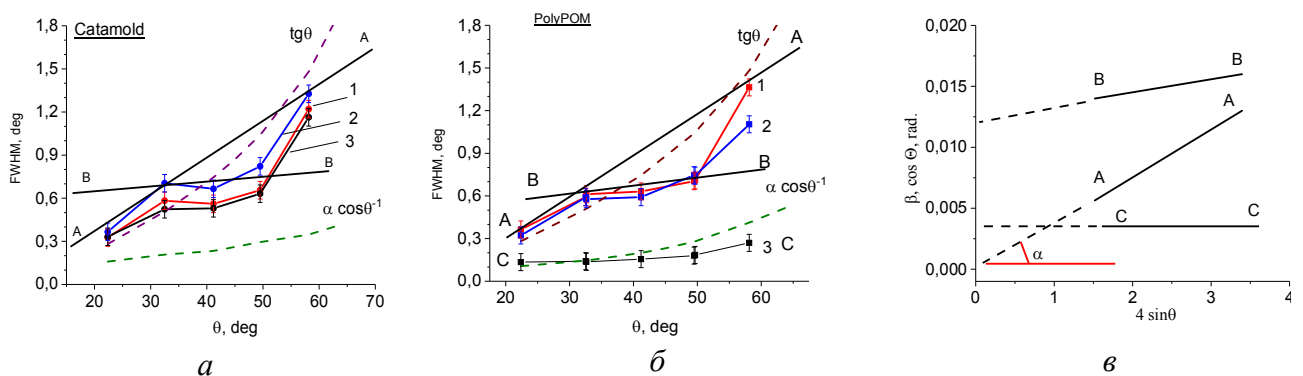
де d – міжплощинна відстань, яку обчислюють за формулою Вульфа-Брегга:

$$2d \sin\theta = n\lambda.$$

Зйомка рентгенограм проводилася в мідному випромінюванні і $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Деформація в порошках після спікання $0.0022/0.907 = 0.00243$, якщо $E = 200 \text{ ГПа}$, а $\mu = 0.35$, то $\sigma = 0.00243 * 200 / 0.35 = 1.388 \text{ ГПа}$.

Максимальні мікронапруження в порошкових сумішах при спіканні досягають $\sigma_{\text{макро}} \sim 1.4 \text{ ГПа}$. Значення мікронапружень призводять до появи мікротріщин в матеріалах. Після термообробки залишкові мікронапруження істотно зменшуються, оскільки зміщення відбитків на "θ–2θ" рентгенограмах в цьому випадку не перевищує $0.05 - 0.06^\circ$ (для відбитка {310}), і тому $\sigma_{\text{макро}} \sim 150 - 200 \text{ МПа}$ в обох матеріалах: Catamold8740 і PolyPOM8740.

Інакше змінюються мікронапруження, які проявляються в ширині відбитків на "θ–2θ" рентгенограмах. Оскільки ширина відбитків пов'язана із розміром ОКР і мікронапруженнями, необхідно розділити їх вклади в цю ширину. Для цього використаємо метод Вільямсона – Холла і побудуємо залежності FWHM – f(θ) і βcosθ – f(4sinθ) (рис. 6).



a – Catamold8740; б – PolyPOM8740; в – графік Вільямсона-Холла для обох матеріалів
Рис. 6. Залежності ширини відбитків (FWHM) від кута відбиття для різних матеріалів

Залежності FWHM–f(θ) при спіканні матеріалів Catamold8740 і PolyPOM8740 (рис. 6, а, б, криві 1, 2) подібні і немонотонні, що означає не сферичність ОКР. Лінії А-А, В-В і С-С, які обмежують залежність FWHM–f(θ) на рисунку 6 а, б перебудовані в координати βcosθ – f(4sinθ) (рис. 6 в) для роздільного визначення частини ширини відбитків, що залежить від розміру ОКР (перетин з віссю ординат) і мікронапруження (кут α).

За формулою Селякова-Шеррера розмір ОКР (D): $D = \lambda / (\beta \times \cos\theta)$ із використанням $\beta = 0.9394 \text{ FWHM}$ (радіан) мають наступні значення.

© О.П.Карасевська, І.Ю.Троснікова, Т.О.Соловйова, С.В. Завадюк, П.І.Лобода

Максимальний розмір ОКР згідно перетину лінії А-А з віссю ординат $\beta \times \cos\theta = 0.0024$ рад. і $D = 1.5418/0.0024 \approx 600 \text{ \AA}$. Мінімальний розмір ОКР згідно перетину лінії В-В з віссю ординат $\beta \times \cos\theta = 0.01196$ рад. і $D = 1.5418/0.01196 \approx 130 \text{ \AA}$. Розмір ОКР у PolyPOM8740 після термообробки – лінія С-С і перетин з віссю ординат $\beta \times \cos\theta = 0.00321$ рад. і $D = 1.5418/0.00321 \approx 450 \text{ \AA}$. Таким чином, розмір ОКР в Catamold8740 при спіканні складає $\sim 130 \times 600 \text{ \AA}$ і не змінюється із термообробкою, розмір ОКР в PolyPOM8740 при спіканні складає $\sim 130 \times 600 \text{ \AA}$, а після термообробки стає $\sim 450 \text{ \AA}$ при формі ОКР, близькій до сферичної.

При розрахунку за законом Гука мікронапруження (мікродеформація) $\sigma_{\text{мікро}}$ обчислюється як $\varepsilon_{\text{мікро}} = \Delta d/d = (\beta/4) \text{ctg} \alpha$.

У матеріалі Catamold8740 після термообробки $\varepsilon_{\text{мікро}} = 0.00125$ (відбиток {310}) і $\sigma_{\text{мікро}} = 0.00125(200/0.35) \approx 0.7 \text{ ГПа}$ (700 МПа).

У матеріалі PolyPOM8740 після термообробки $\varepsilon_{\text{мікро}}$ близько «0» і не перевищує 0.0001 (відбиток {310}) і в такому разі $\sigma_{\text{мікро}} = 0.0001(200/0.35) \approx 0.06 \text{ ГПа}$ (60 МПа).

Асиметрія розмірів ОКР означає, що в порошках при спіканні відбувається деформація, яка призводить до появи залишкових макро- і мікронапружень ($\sim 1.4 \text{ ГПа}$ і $\sim 0.7 \text{ ГПа}$, відповідно).

Термічна обробка для матеріалів Catamold8740 і PolyPOM8740 суттєво зменшує залишкові мікронапруження і вони не перевищують $\sim 150\text{-}200 \text{ МПа}$.

Мікронапруження в матеріалі Catamold8740 після термообробки залишаються на рівні $\sim 700\text{-}840 \text{ МПа}$ – їх можна вважати орієнтованими у зв'язку із значною анізотропією розмірів ОКР ($600/130 \approx 4\div 5$ разів є ця різниця). В матеріалі PolyPOM8740 мікронапруження падають практично до нуля ($< 60 \text{ МПа}$), а ОКР мають форму, близьку до сферичної із розміром $\sim 450 \text{ \AA}$.

Висновки. Методами рентгенофазового аналізу було встановлено, що після спікання обидва матеріали мають перлітно-феритну структуру. Максимальні мікронапруження в порошкових сумішах при спіканні досягають $\sigma_{\text{макро}} \sim 1.4 \text{ ГПа}$. Значення мікронапружень призводить до появи мікротріщин в матеріалах. Після термообробки залишкові мікронапруження істотно зменшуються і становлять $\sigma_{\text{макро}} \sim 150\text{-}200 \text{ МПа}$ в обох матеріалах. Мікронапруження в матеріалі Catamold8740 після термообробки залишаються на рівні $\sim 700\text{-}840 \text{ МПа}$ – їх можна вважати орієнтованими у зв'язку із значною анізотропією розмірів ОКР ($600/130 \approx 4\div 5$ разів є різниця). В матеріалі PolyPOM8740 мікронапруження падають практично до нуля ($< 60 \text{ МПа}$), а ОКР мають форму, близьку до сферичної із розміром $\sim 450 \text{ \AA}$.

Список використаних джерел:

1. Metal Injection Moulding [Електронний ресурс]. / Електронні текстові дані. – 2017. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.kineticdata.com/>. – Назва з екрану.
2. Kryachek V.M. Injection molding [Електронний ресурс] // V. M. Kryachek. – Електронні текстові дані // – 2014. – V.43. – №7-8. – P. 336.
3. Zavadiuk S., Loboda P., Soloviova T., Trosnikova I., Karasevska O. Optimization of the Sintering Parameters for Materials Manufactured by Powder Injection Molding // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2020. – Vol. 59. – pp. 22–28.
4. Чеберяко А.В., Троснікова І.Ю., Завадюк С.В., Лобода П.І. Вплив кінетичних параметрів спікання на фізико-механічні властивості матеріалів, отриманих інжекційним литтям із порошків. Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10», 10 – 11 грудня 2020 р. Київ, Україна. – С. 101.
5. Zavadiuk S.V., Loboda P.I., Soloviova T.O., Trosnikova I.Yu., Karasevska O.P. Fracture Features of Low-Alloy Steel Produced by Metal Injection Molding // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2021. – Vol. 59. – p.641-650.
6. Randall German. Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles. – Butterworth-Heinemann. – 2014. – p. 544.
7. Лобода П.І., Карасевська О.П., Троснікова І.Ю. Рентгеноструктурний аналіз матеріалів у дисперсному стані / Навчальний посібник: - Київ: «Центр учбової літератури», 2017. – с.139.